

ポリ N-フェニルマレイミドの接着性

相 田 ^{*1}博・久 野 輝 ^{*2}雄

吉 森 勝 茂 ^{*3}・沢 田 嘉 昭 ^{*4}

Adhesive Properties of Poly N-phenyl maleimide

Hiroshi AIDA, Teruo HISANO, Katsushige YOSHIMORI, Yoshiaki Sawada.

(Received Oct. 1, 1968)

Adhesive strength of poly N-phenyl maleimide was measured by an Instron-type machine. Adhesivity of this polymer to several metals such as copper, aluminium, iron and brass was not better than that of the commercial adhesives. Copolymers with vinyl acetate and methyl methacrylate improved adhesive strength. Among metals, brass showed the weakest adhesion to polymers used.

1 緒 言

無水マレイン酸は単独重合し難いが、その誘導体であるマレイミド類は容易に重合し多数の高分子が合成されている。¹⁾ これらは比較的軟化点が高く熱に安定であって工業的な用途が期待される。そこで我々は基礎的な資料を得る 目的で ポリ N-フェニルマレイミドの粘度と分子量の関係、フィルムの強伸度、接着性などを検討した。

2 実 験 方 法

2.1 試 料

無水マレイン酸をエーテルに溶かしこれに等モルのアニリンを 0°C で滴下してマレアミン酸を得、次にマレアミン酸を無水酢酸にとかし酢酸ソーダを加えて水浴上で煮沸したのち氷水中に注いで黄色針状結晶の N-フェニルマレイミドを得た。次にエーテルで再結晶したのちクロロベンゼン-アセトン混液およびジクロロエタンを溶媒としてアゾビスイソブチロニトリルを開始剤として窒素気流中 70°C で 3~5 時間重合させた。

次に未分別試料の 1% ニトロベンゼン溶液を作り石油エーテルを滴下して逐次分別を行ない遠心分離機を

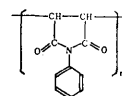
併用して数区分の試料を得た。ニトロベンゼン除去のためソクスレー抽出器(アセトン溶媒)を使用したのち 120°C で恒量になるまで減圧乾燥して試料とした。

なお浸透圧測定に用いた試料はジクロロエタンを溶媒としたもので、モノマー濃度 0.53mol/l で重合したのち 10 区分に分別すると極限粘度(ニトロベンゼン溶媒)は 0.274~0.384 (100ml/g) モノマー濃度 1.18mol/l で重合し 7 区分に分別すると極限粘度は 0.611~0.750(100ml/g), モノマー濃度 2.0mol/l で重合し 7 区分に分別すると極限粘度は 0.240~0.576 (100ml/g) であった。そこで上記分別試料中表 2 に示す試料を用いて分子量との関係を調べた。

強伸度測定の試料はジクロロエタン中(モノマー濃度 1.44mol/l) で重合させた未分別物である。

接着強度測定用試料はクロロベンゼン-アセトン混液中で重合させた未分別物である。モノマー濃度 0.535, 1.512, 2.05mol/l の場合重合物の極限粘度は 0.205, 0.395, 0.500 (100ml/g) であった。

上述の如く種々の溶媒を用いて重合したが、重合物の赤外線吸収スペクトルは同一であって、その化学構造は次の如くである。



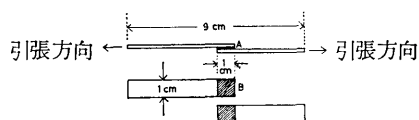
*¹教授 *²学生(現凸版印刷K.K.) *³学生(現大阪エヤゾールK.K.) *⁴学生(現岡畑産業K.K.)

2・2 実験方法

ウベローデ希釈型粘度計を用い30°Cで粘度を測定した。

溶媒はニトロベンゼンである。還元粘度と濃度との間に比例関係が成立し、濃度零への外挿より極限粘度を求めた。

分子量測定は浸透圧法によった。Gee型セルを使用し半透膜としてゲルセロファン、溶媒としてニトロベンゼンを用い30°Cで動圧法により浸透圧を測定した。ニトロベンゼンの膜透過性は $10.2 \sim 11.6 \times 10^{-8} \text{sec}^{-1}$ であってアセトン(約 $50 \times 10^{-8} \text{sec}^{-1}$)にくらべて良くない。



A : 接着層 B : 接着面

図1 ずり強度測定試料

表1 金属板の規格と表面処理

金属板	規格	厚さmm	表面処理		
Al	P1- $\frac{1}{2}$ H	1.5	水	30部	70~75°C
			重クロム酸カリ	10ク	浸漬
			硫酸	1ク	
Cu	P- $\frac{1}{2}$ H	1.55	水	80部	室温
Brass	P3- $\frac{1}{2}$ H	1.5	重クロム酸カリ	80ク	浸漬
			硫酸	1ク	
Cu	P- $\frac{1}{2}$ H	1.55	水	1ℓ	90~100°C
			カセイソーダ	50g	浸漬
			K ₂ S ₂ O ₈	10g	
Fe	普通仕上鋼板	1.7			
	sps				

表2 極限粘度, 数平均分子量および第二ビリアル係数

重 合 条 件	モノマー濃度	分別	ニトロベンゼン	数平均分子量	第二ビリアル	
重 合 溶 媒	mol/l	区分	[η] 30°C 100ml/g	M _n ×10 ⁻⁴	係数A ₂ cm ³ /g ² ×10 ⁴	A ₂ M _n /[η]
ジクロロエタン	2.00	S 1	0.240	8.89	2.98	110
	2.00	S 2	0.340	16.1	1.41	67
	0.531	S 3	0.383	23.7	1.60	99
	2.00	S 4	0.576	38.3	1.21	81
	1.184	S 5	0.661	55.3	1.03	86
	1.444	B 1	0.590			
クロルベンゼン -アセトン	2.05	D 1	0.500			
	1.512	D 2	0.395			
	0.535	D 3	0.205			

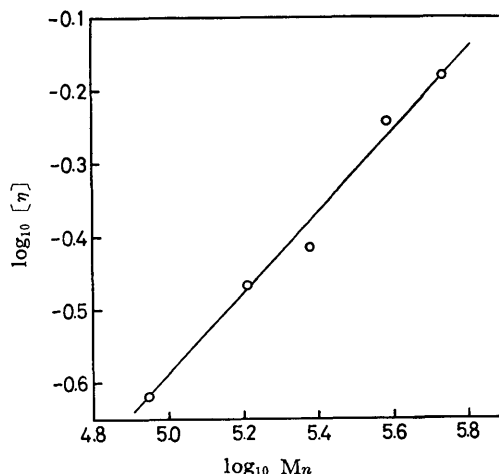


図2 極限粘度と分子量

強伸度はフィルムについて島津製オートグラフ P 100で測定した。23±3°C, 湿度55±5%, フィルムつかみ具間距離1cm, ひずみ速度3.3%/secである。

ポリマーの4~6%のニトロベンゼン溶液をガラス板上に注ぎ一定の厚さにしたのち30~50°Cで減圧乾燥すると3~5日でフィルムが形成されガラス板よりはがすことができる。このフィルムを1×5cm²に切り減圧乾燥して試料とした。

接着性はアルミニウム, 銅, 真鍮および鉄の板についてずり強度を測定して比較した。ASTM-D-1002の方法を応用した。二枚の金属板を重ね合わせてポリマーで接合しずり強度を島津製オートグラフ P-100で測定した。金属板を図1に示すように切断し砥石で研磨したのちアセトンで洗滌して乾燥する。ポリマーの12~17%ニトロベンゼン溶液をハケで金属板に塗布したのち二枚の板を接合し簡単な締具で圧縮したのち乾燥した。

接着層の厚さは0.01~0.1mmである。金属板の規格および表面処理法を表1に示す。

3 実験結果

3・1 粘度と分子量

浸透圧を Π とすると Π/C と C (濃度)との間に比例関係が成立する。濃度零への外挿より数平均分子量(M_n)勾配より第二ビリアル係数(A_2)を算出した。これを表2に示す。数平均分子量と極限粘度($[\eta]$)との関係を図2に示す。これより最小二乗法を用いて次の実験式を得た。

$$[\eta] = 3.88 \times 10^{-4} \cdot M_n^{0.56} \quad (30^\circ\text{C}) \quad \cdots \cdots (1)$$

次に A_2 と M_n との関係を図3に示す。これより次の実験式を得た。

$$A_2 = 2.55 \times M_n^{-0.52} \quad \cdots \cdots (2)$$

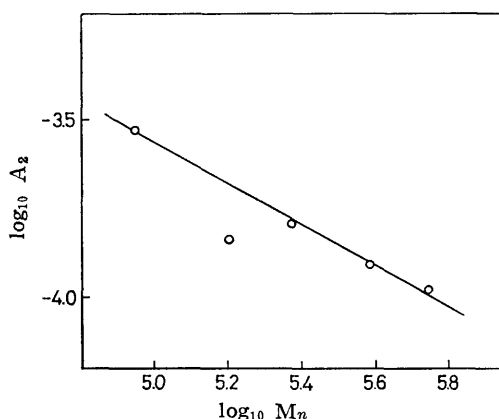


図3 第二ビリアル係数と分子量

第二ビリアル係数は正であってニトロベンゼンは良溶媒に近いと考えられる。

$A_2 M_n / [\eta]$ 値についてはばらつきがありこれについては結論を得ない。

3・2 強 伸 度

強伸度とニトロベンゼン量との関係を図4および図5に示す。強度は破断時の荷重を元の断面積で割ってあらわし、伸度は破断時のひずみをパーセントであらわした。

なおニトロベンゼン含有量はフィルムを140°Cで恒量になるまで減圧乾燥し、そのときの重量減少をニトロベンゼンとして算出した。約20%ニトロベンゼン量で強度が最大となりそれ以上では減少する。伸度も20%を越すと急増する。ニトロベンゼン量を零に外挿してポリマーの強伸度を推定すると、強伸度とも小さくもろい高分子に属する。

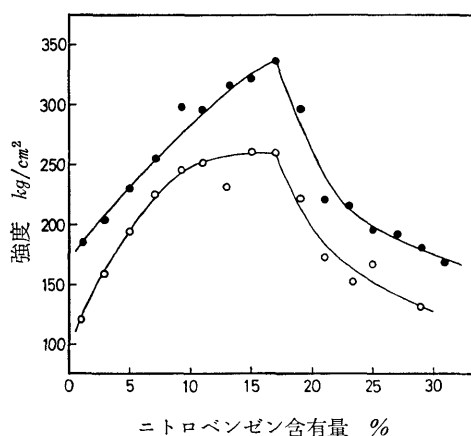


図4 ポリN-フェニルマレイミドの強度とニトロベンゼン量(フィルム)

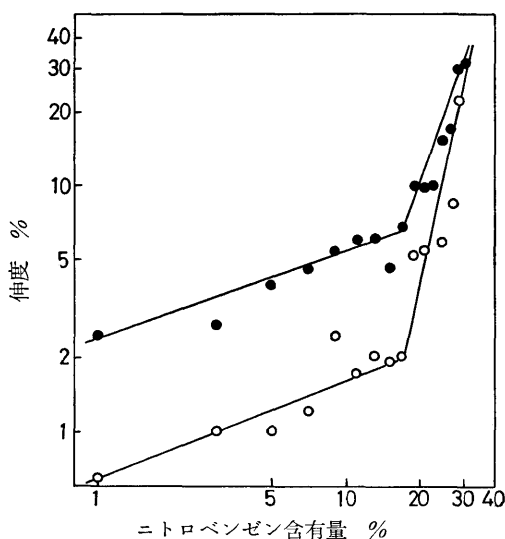


図5 ポリN-フェニルマレイミドの伸度とニトロベンゼン量(フィルム)

ひずみ速度をますと強伸度とも増加する。

次にN-フェニルマレイミドとメタクリル酸メチルの共重合体を作りフィルムの強伸度を測定した。結果を表3に示す。共重合体では伸度は余り大きくならないが強度は増大する。ここに共重合体およびポリメタクリル酸メチルはラジカル重合によって得られた未分別物である。

3・3 接 着 性

ポリマーの12~17%ニトロベンゼン溶液を金属板に

表3 強 伸 度

ポリマー	ひずみ速度 sec ⁻¹	強 度 kg/cm ²	伸 度 %
ポリN-フェニル マレイミド	0.033	170	1 以下
N-フェニルマレイミド -メタクリル酸メチル (マレイミド8.1モル%)	0.033	255±11	2.2
	0.083	228±10	2.5
	0.166	150±7	5.2
	0.500	81±4	10.9
ポリメタクリル酸メチル	0.033	530±3	0.6
	0.083	488±4	1.3
	0.166	368±7	2.7
	0.500	170±6	5.6

表4 ポリN-フェニルマレイミドの
接着性と乾燥時間

金属板	粗 さ μ	乾燥時間 hrs	乾燥温度 °C	ずり強度 kg/cm ²
Al	3.5~5	3	120	12.4
		5	〃	24.1
		7	〃	16.3
Cu	2~2.5	3	〃	22.9
		5	〃	9.3

塗布したのち120°Cで乾燥した。乾燥時間とずり強度との関係を表4に示す。値は10個の試料の平均値である。適当な乾燥時間すなわち適当なニトロベンゼン含有量のときずり強度は最大となつて、フィルム強度と類似の挙動を示す。

次に分子量の影響を表5に示す。ここに乾燥温度は120°C、時間は3時間である。分子量がますと接着性

表5 ポリN-フェニルマレイミドの
接着性と分子量

金 属 板	粗 さ μ	ずり強度 kg/cm ²		
		[η] 100ml/g		
		0.205	0.395	0.500
Al	3.5~5	24.1	23.8	6.8
Cu	2~2.5	22.3	27.5	19.5
Brass	2		19.2	5.0
Fe	1.5		25.8	16.3

表6 ポリN-フェニルマレイミドの接着性と表面処理

金 属 板	Al		Cu		Brass		Fe	
	未処理	酸処理 10分	未処理	酸処理 5分	未処理	酸処理 5分	未処理	酸処理 5分
粗 さ μ	3.5~5	5	2~2.5	3~3.5	2	2~3	1.5	
ずり強度 kg/cm ²	23.8	34.9	27.5	37.6	19.2	33.6	25.8	

は低下する傾向にある。なお金属板中銅板に対する接着性が良好であった。

次に金属板を表1の方法²⁾で表面処理した。表面処理金属板に対する接着性を表6に示す。乾燥条件は120°C 3時間である。いづれの金属に対しても適当な表面処理によって接着性は向上する。

以上の如く ポリN-フェニルマレイミドは種々の金属に対して接着性はあるもののずり強度は30kg/cm²の程度であつて、他の接着剤²⁾にくらべて小さい。

次に N-フェニルマレイミドと酢酸ビニルおよびメタクリル酸メチルとの共重合体について接着性を検討した。N-フェニルマレイミド-酢酸ビニル共重合体の結果を表7および表8に示す。表7は未処理金属板に対して、表8は表面処理板に対するものである。表7を図示すると図6の如くなる。N-フェニルマレイミド量がますと接着性は低下する。金属板中真鍮に対しては共重合体の組成にかかわらず接着性が低い。また表面処理が適当であれば接着性は増加する。

表7 N-フェニルマレイミド-酢酸ビニル
共重合体の接着性 (未処理板)

N-フェニル マレイミド モル%	η _{sp} /c 100ml/g	ずり強度 kg/cm ²			
		Cu	Al	Brass	Fe
58.8	0.328	30.0	31.2	21.9	37.0
54.3	0.515	35.1	32.6	18.1	47.0
35.5	0.322	63.1	45.7	19.0	41.9
0	0.335	86.7	94.7	77.9	115.9

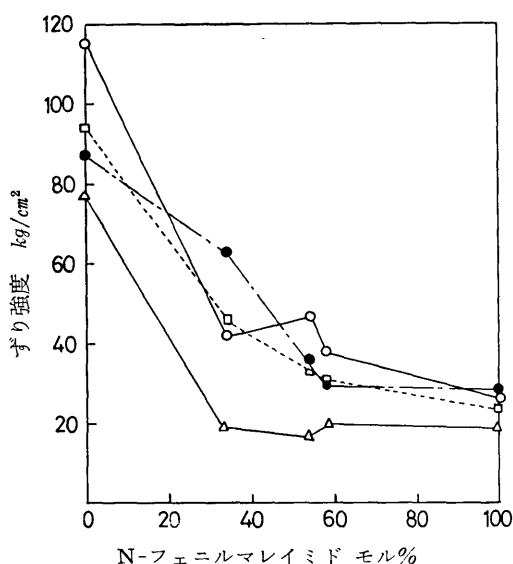
N-フェニルマレイミド-メタクリル酸メチル共重合体の結果を表9 (未処理板) および表10 (表面処理板) に示す。表9を図示すると図7の如くなる。酢酸ビニル共重合体と同様に N-フェニルマレイミド量がますと接着性は低下する。

4 考 察

以上の結果を総合すると ポリ N-フェニルマレイミドは鉄、銅、アルミニウムなどに対し良好な接着性を

表8 N-フェニルマレイミド-酢酸ビニル共重合体の接着性 (表面処理板)

N-フェニル マレイミド モル%	ずり強度 kg/cm^2									
	Cu					Al			Brass	
	未処理	酸処理 5分	酸処理 30分	NaOH $\text{K}_2\text{S}_2\text{S}_8$ 3分	未処理	酸処理 10分	酸処理 30分	未処理	酸処理 5分	
54.3	35.1	67.4	41.6	63.2	32.6	62.1	38.3	18.1	31.3	
0		86.8	68.0			97.0	51.9		80.0	



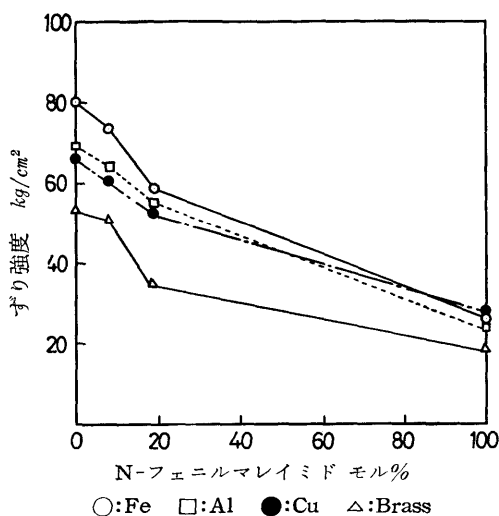
○: Fe □: Al ●: Cu △: Brass
図6 N-フェニルマレイミド-酢酸ビニル
共重合体の接着性

表9 N-フェニルマレイミド-メタクリル酸
メチル共重合体の接着性 (未処理板)

N-フェニル マレイミド モル%	η_{sp}/c 100ml/g	ずり強度 kg/cm^2				
		Cu	Al	Brass	Fe	
19.5	0.247	52.9	55.1	35.4	58.3	
8.0	0.251	60.4	64.5	51.6	72.7	
0	0.916	66.0	69.7	54.6	79.9	

表10 N-フェニルマレイミド-メタクリル酸メチル
共重合体の接着性 (表面処理板)

N-フェニル マレイミド モル%	ずり強度 kg/cm^2					
	Cu		Al		Brass	
	酸処理 5分	酸処理 30分	酸処理 10分	酸処理 30分	酸処理 5分	
19.5	65.1	77.0	65.9	47.2	51.4	
8.0	85.2	97.4	82.7	64.5	69.3	
0	74.9	83.9	78.0	43.5	73.1	



○: Fe □: Al ●: Cu △: Brass
図7 N-フェニルマレイミド-メタクリル
酸メチル共重合体の接着性

示さないが、その共重合体では接着性が改善される。一般に金属表面に対して極性基は親和性を有し接着性を強める一因となっている。²⁾ N-フェニルマレイミドはカルボニル基(極性基)を有し良好な接着性が期待されるが結果は逆となっている。これはかさ高く親和性の乏しいベンゼン環がカルボニル基と金属との相互作用を妨げ単位面積当りの結合数が少くなっているためと考えられる。したがってベンゼン環に極性基を導入すれば接着性は改善されるものと思われる。

他方接着性を高めるには接着剤自身の強度が大でなければならない。たとえ接着力が大であっても凝集力が小さければ接着層の分離が容易に起るからである。

前述の如くポリマー自身もろい高分子に属し強伸度とも小さい。これも接着性の低い一因と考えられる。マレイミド系高分子では分子の主鎖はC—C結合より成っているが、繰返し単位内の主鎖形成C—C結合は環を作るため内部回転に関係しない。このため内部回転に関係するC—C結合の数はビニル系高分子にくらべて少なく、その上側鎖にはベンゼン環があって内部回転は

立体的に障害をうけ易くなっている。このような大きな側鎖をもち可撓性に乏しい分子が集合する場合分子の充填は疎となり単位断面積当りのからみ合いの数も少くなっている。これがもろさの一因ではないかと思われる。

接着強度は接着剤自身の強度と同様に値のばらつきが大きい。接着性には表面の微細構造すなわち面の粗さ、汚染、酸化膜の構造が関係し、他方接着層の欠陥部、欠陥部の応力集中が影響する。²⁾ このため接着性には多くの因子が作用し現象は複雑となっている。本実験でも金属表面を試薬で処理すると処理条件に応じて種々の凹凸が表面に生じ接着性に最適状態が存在する。しかし本実験からは面の微細構造と接着性との間に明確な関係を見出すことができなかった。この点は

今後の検討を待たねばならない。

最後に本研究に対し有益な助言を与えられた本学山田正盛教授および粗さに関し種々の便宜を与えられた本学豊島敏雄教授に感謝する。

文 献

- 1) L. E. Coleman, J. A. Conrady : J. Polymer Sci., 38, 241 (1959)
 P. O. Towney et al : J. Org. Chem., 26, 15 (1961)
 R. M. Joshi : Makromol. Chem., 53, 33 (1962)
 G. V. Paesschen, D. Timmerman : Makromol. Chem., 78, 112 (1964)
 R. C. P. Cubbon : Polymer, London, 6, 419 (1965)
 山田正盛ら : 高分子化学 22, 626 (1965), 23, 348 (1966), 24, 326 (1967) 工化 71, 98 (1968)
- 2) 高分子学会編 "接着" 丸善 (1960) p 361
 (昭和43年10月1日受理)